

УДК 543.25: 542.92:541.13: 541.8

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХРОМА СОЗДАННЫМ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

А.М.Геворгян, А.Т.Артыков, С.В.Вахненко

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, химический факультет
700174, Ташкент, ВУЗ-городок, НУУз
artykovaz@mail.ru

Поступила в редакцию 2 июля 2005 г.

Показана возможность и оптимизированы условия инверсионно-вольтамперометрического определения хрома в индивидуальных растворах, его бинарных, тройных и более сложных смесях и реальных природных водах с помощью созданного ранее нами угольно-пастового электрода.

Разработанные инверсионно-вольтамперометрические методики метрологически оценены. Во всех случаях найденные количества хрома соответствуют его введённым содержаниям, при этом, относительное стандартное отклонение не превышает 0,123, что свидетельствует о правильности и воспроизводимости разработанных инверсионно-вольтамперометрических методик. В то же время, показана конкурентоспособность предложенной методики с спектрофотометрией, взятой в качестве контрольного метода.

Геворгян Арцвик Мехакович – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Национального университета Узбекистана им. Мирзо Улугбека.

Область научных интересов: электроаналитическая химия неводных, смешанных и водных растворов.

Автор 376 опубликованных работ.

Артыков Азамат Тулкунович – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Национального университета Узбекистана им. Мирзо Улугбека.

Область научных интересов: создание твёрдых угольно-пастовых электродов и разработка на их основе электрохимических методик определения тяжёлых токсичных металлов и экотоксикантов в объектах окружающей среды.

Автор 28 опубликованных работ.

Вахненко Светлана Владимировна – магистр кафедры аналитической химии химического факультета Национального университета Узбекистана им. Мирзо Улугбека.

Область научных интересов: разработка электрохимических методик определения металлов в промышленных и природных материалах.

Автор 11 опубликованных работ.

Одной из важнейших проблем современной аналитической химии является разработка высокочувствительных методик мониторинга концентрации экотоксикантов, в частности хрома в различных природных объектах и промышленных материалах.

Как правило, хром и его соединения попадают в поверхностные воды естественным путём: выщелачиванием медно-колчедановых руд, экзогенных минералов, при разложении организмов и растений. Однако, в условиях интенсивного применения хрома в промышленности и сельском хозяйстве, особенно опасными источниками его поступления становятся сточные воды металлургических, металлообрабатывающих, нефтеперерабатывающих, химических и других производств [1]. Значительные количества хрома в окружающую среду попадают через коммуникационные и сточные воды.

Источником загрязнения почв хромом являются отвалы шламов, получающиеся при производстве феррохрома и хромовых сталей, содержащих до 2-6% Cr или целенаправленное употребление их в качестве минерального удобрения. Некоторые фосфатные удобрения, также содержат много хрома (10 – 100 мг/кг).

О биологической роли хрома нет единого мнения, хотя известно, что он является элементом, широко распространённым в растительном и животном мире [2].

Известно [3], что хром является кофактором инсулина и он необходим для нормального усвоения глюкозы. Дефицит хрома в организме человека приводит к таким заболеваниям, как хронический холецистит, первичный рак печени и цирроз печени.

Хром участвует во многих метаболических процессах. Его недостаток приводит к морфологическим изменениям роговицы, снижает мышечную массу и устойчивость к физической нагрузке, угнетает функцию щитовидной железы и вмешивается в основной обмен. Он влияет на окислительно-восстановительные реакции в организме, способен конкурировать с некоторыми металлами за белок, вызывая нарушения различных метаболических процессов [4, 5].

В связи с вышеперечисленной проблемой и актуальностью поставленной задачи, представляло интерес, разработка новых электроаналитических методик определения микрограммовых и следовых количеств хрома в объектах окружающей среды.

Для определения хрома в природных и промышленных материалах широко используется вольтамперометрия и её инверсионные варианты, обладающие неоспоримыми преимуществами: высокая точность, селективность, экспрессность, простота аппаратного оформления и др. [6].

Целью настоящей работы явилась: разработка и оптимизация условий инверсионно-вольтамперометрического (ИВ) определения малых концентраций хрома в различных по природе водах с помощью модифицированного угольно-пастового электрода (УПЭ).

Экспериментальная часть

Исследования проводили на универсальном полярографе ПУ-1 с двухкоординатным самописцем ПДА-1, с трёхэлектродной ячейкой в переменном-токовом режиме. Рабочим электродом служил модифицированный УПЭ. Электродом сравнения – насыщенный хлорид серебряный электрод типа ЭВЛ-1М1, вспомогательным электродом – спектрально чистый графитовый стержень.

В качестве фоновых электролитов служили

растворы минеральных и органических кислот, щелочей и солей некоторых щелочных металлов при их различной концентрации. Все реактивы были марки «ос. ч.» или «х. ч.».

Алгоритм проведения анализа

При определении хрома в речной воде, была использована следующая методика: в мерную колбу (100 см³) помещают 20-40 см³ пробы анализируемой воды, добавляют 6,89 г LiNO₃ доводят объем до метки анализируемой водой и перемешивают.

Аликвоту (15 см³), приготовленную для анализа раствора воды помещают в электролитическую ячейку, устанавливают оптимизированные режимы работы прибора и снимают вольтамперограммы хрома.

При определении хрома, его электроконцентрирование проводят на УПЭ при потенциале – 0,6 В в течение 5 мин. при диапазоне тока 0,5 мкА и снимают вольтамперограммы в интервале от – 0,6 В до + 1,0 В при скорости анодной развертки потенциала 60 мВ/с.

При наличии ионной формы хрома в речной воде по потенциалу пика ($E_m = +0,6$ В) проводят предварительную идентификацию его определяемой формы. Для количественного определения Cr(VI) в анализируемую пробу вводят добавку его стандартного раствора в количестве, увеличивающем величину аналитического сигнала (АС) в два и более раза и регистрируют вольтамперограмму.

Результаты и их обсуждение

Для ИВ методов исследований первостепенное значение имеет выбор типа индикаторного электрода и что особенно важно электродного материала, от которых сильно зависят достоверность и надёжность полученных результатов их воспроизводимости и оценка пределов обнаружения определяемых элементов.

Поэтому для выбора рабочего электрода, были предварительно выявлены лучшие по электрохимическим характеристикам и эксплуатационным параметрам электроды для ИВ определения хрома, некоторые из полученных результатов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты сравнения некоторых метрологических характеристик различных индикаторных электродов при инверсионно-вольтамперометрическом определении хрома (д.т.-диапазон тока, t_n – время накопления, ПЭ – платиновый электрод, РУПЭ – ртутно-угольно-пастовый электрод, E_m – потенциал максимального тока, h – высота пика, C_{Cr} – концентрация хрома)

C_{Cr} , мкг/дм ³	Природа и конц. фона	д.т., кА	t_n , с	ПЭ		УПЭ		РУПЭ	
				E_m , В	h , мм	E_m , В	h , мм	E_m , В	h , мм
5,0	1 М KCl	1,0	90	-	-	0,65	20	-	-
850,0	1 М LiNO ₃	0,5	360	0,70	4,0	0,65	∞	-	-

Из данных таблицы видно, что при определении хрома, платиновый индикаторный электрод по чувствительности на несколько порядков уступает созданному нами УПЭ, поэтому все последующие исследования проводили на нём.

Как известно, основным фактором, влияющим на формирование АС металлов является природа и концентрация фонового электролита, поэтому для выбора оптимального режима работы нами было изучено электрохимическое поведение хрома на различных по природе и концентрации фонах. В качестве фоновых электролитов были использованы: гидроксиды, хлориды, нитраты и роданиды щелочных металлов и аммония, хлористоводородная, серная, фосфорная, азотная, уксусная и муравьиная кислоты, буфер Бриттона-Робинсона (б. Б-Р), ацетатный буфер (Ас. б.), смеси гидроксида аммония, уксусной и хлористоводородной кислот различной концентрации и pH, оказывающих существенное влияние на АС хрома (см. табл.2).

Из данных таблицы видно, что наибольшие величины АС хрома наблюдаются на нитрате лития, поэтому дальнейшие исследования проводили на этом фоновом электролите. Установлено, что наилучшим потенциалом накопления ($E_{\text{н}}$) для хрома является - 0,6 В, а наиболее оптимальным диапазоном плотности тока – область от 0,5 до 1,0 мкА. Наилучшие по высоте и форме пики хрома были обнаружены при времени накопления, равном 300 с.

Таблица 2

Результаты по изучению влияния природы фонового электролита на потенциал максимального тока ($E_{\text{м}}$) и высоту пика(h) хрома (д.т. = 1,0 мкА; $t_{\text{н}}$ = 90 с; C_{Cr} = 5,0 мкг/дм³)

Природа и конц. фона	$E_{\text{м}}$, В	n	h, мм
0,1 М H_3PO_4	-	4	-
0,2 М HCl	-	5	-
0,2 М HNO_3	-	4	-
б. Б-Р, pH 6,8	+ 0,83	4	6,0
б. Б-Р, pH 5,0	-	4	-
1,0 М KCl	+ 0,55	4	20
1,0 М NaCl	+ 0,58	3	15
1,0 М LiCl	+ 0,60	5	8,5
1,0 М KNO_3	+ 0,52	4	16
1,0 М NaNO_3	+ 0,55	4	18
1,0 М LiNO_3	+ 0,60	5	25

Подобрав таким образом, оптимальные условия измерения наилучшего АС хрома, нельзя в полной мере гарантировать правильность и воспроизводимость полученных экспериментальных данных до его определения в индивидуальных растворах.

В качестве примера в табл.3 приведены результаты по оценке точности разработанной ИВ методики, полученной при многократных (не менее 5) параллельных определениях хрома.

Таблица 3

Результаты ИВ определения хрома в индивидуальных растворах

Введено Cr, мкг	Найдено Cr, мкг ($P = 0,95; n = 5; \bar{x} \pm \Delta X$)	S	S_r
0,5	0,49 \pm 0,03	0,06	0,123
5,0	5,02 \pm 0,19	0,37	0,073
50,0	50,53 \pm 0,87	0,30	0,006

Из таблицы видно, что при определении различных концентраций хрома, его введенные количества соответствуют найденным, а относительное стандартное отклонение (S_r), не превышает 0,123, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости и правильности разработанной ИВ методики.

Экспериментальным путём нами установлено, что определению хрома(VI) не мешают 100-кратные массовые количества Fe(III), Zn(II) и Mn(II), 50 – кратные – Cd(II), 20 – Pb(II) и Cu(II).

По разработанной методике проанализированы воды г. Ташкента и Ташкентской области, не-

которые данные которых представлены в табл. 4.

Данные таблицы, свидетельствуют о высоких метрологических характеристиках разработанной ИВ методики ($S_r = 0,107$) определения хрома по сравнению с СФ (контрольным методом), где ($S_r = 0,117$).

На основе полученных экспериментальных данных и выявленных закономерностей, можно заключить, что созданный нами УПЭ вполне пригоден для ИВ определения хрома, как в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, так и при анализе реальных природных вод.

Таблица 4

Сравнительные результаты, полученные при анализе различных по природе вод
ИБ и спектрофотометрическим (СФ) методами ($n = 5$; $P = 0,95$)

Проба*	Найдено Cr , мкг/дм ³					
	ИБ			СФ		
	$\bar{x} \pm \Delta X$	S	S_r	$\bar{x} \pm \Delta X$	S	S_r
р. Чирчик	$1,21 \pm 0,12$	0,11	0,092	$1,11 \pm 0,14$	0,13	0,113
р. Салар	$1,47 \pm 0,13$	0,12	0,079	$1,32 \pm 0,12$	0,11	0,086
р. Анхор	$1,02 \pm 0,10$	0,09	0,084	$0,97 \pm 0,10$	0,09	0,091
р. Ангрен	$0,95 \pm 0,11$	0,10	0,107	$1,06 \pm 0,13$	0,12	0,117

* Пробы были отобраны весной 2005 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжёлые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. 286 с.
2. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 218 с.
3. Ноздрюхина Л.Р. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Наука, 1977. 184 с.
4. Айсен П. Неорганическая биохимия. М.: Мир, 1978. Ч 1. С. 360 с.
5. Венчиков А.И. Биотики. М.: Наука, 1978. 354 с.
6. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слёпушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988. 239 с.

* * * * *

ANALYTICAL POSSIBILITIES OF INVERSION VOLTAMPEROMETRY AT THE CHROME DETERMINATION BY THE CONSTRUCTED CARBON-PASTE ELECTRODE IN ANALYSIS OF NATURAL WATERS

A.M. Gevorgyan, A.T. Artykov, S.V. Vakhnenko

Possibility of the inversion-voltamperometric determination of Cr in individual solutions; it's double, triple and more complicated mixtures and real natural waters with our constructed carbon-paste electrode was shown and also the determination conditions were optimized/

Developed inversion-voltamperometry methods were metrologically valued/ In all cases the found qualities of Cr were corresponded to it's introduced quantities and relative standart deviation didn't exceed 0,123. This fact testified about rightness and reproductivity of the preposed inversion-voltamperometry methods. Competition of the preposed methods in comparision with spectrometry (control method) was shown.